

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005614

International filing date: 18 March 2005 (18.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-082146
Filing date: 22 March 2004 (22.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

18.03.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 2 2 日
Date of Application:

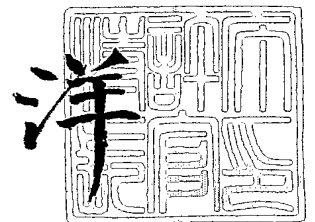
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 8 2 1 4 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 8 2 1 4 6]

出 願 人 住 友 化 学 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川





【書類名】 特許願
【整理番号】 P156897
【提出日】 平成16年 3月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 13/04
C07C 11/02
C07C 47/235

【発明者】
【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社
内
【氏名】 吉川 享志

【特許出願人】
【識別番号】 000002093
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100093285
【弁理士】
【氏名又は名称】 久保山 隆
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】
【識別番号】 100113000
【弁理士】
【氏名又は名称】 中山 亨
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】
【識別番号】 100119471
【弁理士】
【氏名又は名称】 榎本 雅之
【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010238
【納付金額】 21,000円

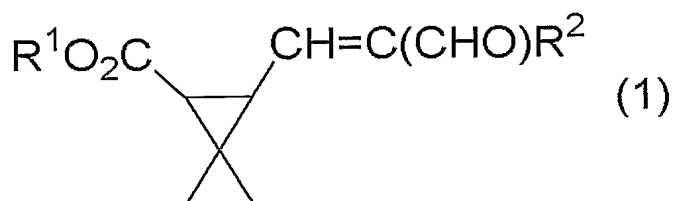
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0212949

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (1)

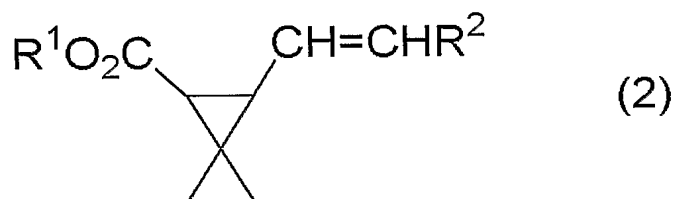
【化 1】



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ同一または相異なって、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

で示される (2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物にパラジウム触媒を接触させることによる式 (2)

【化 2】

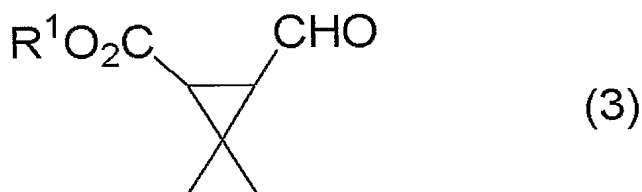


(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ上記と同一の意味を表す。)
で示される (1-アルケニル) シクロプロパン化合物の製造方法。

【請求項 2】

式 (1) で示される (2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物が、式 (3)

【化 3】



(式中、 R^1 は上記と同一の意味を表す。)
で示されるホルミルシクロプロパン化合物と式 (4)

【化 4】



(式中、 R^2 は上記と同一の意味を表す。)
で示されるアルデヒド化合物とを反応させて得られた (2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の (1-アルケニル) シクロプロパン化合物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】(1-アルケニル)シクロプロパン化合物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、(1-アルケニル)シクロプロパン化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エステルのような(1-アルケニル)シクロプロパン化合物は、ピレスロイド系家庭用防疫薬、殺虫剤の合成中間体として、極めて重要な化合物であり、その製造方法としては、例えば、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸エステルのようなホルミルシクロプロパン化合物に対して、Wittig反応を施す方法(例えば、非特許文献1参照。)等が知られている。しかし、高価なWittig試剤を過剰量用い、リン廃棄物が大量に副生するといった点で、かかる方法は工業的な製造方法としては満足できるものではなかった。

【0003】

【非特許文献1】J. Chem. Soc. (C), 1076 (1970)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

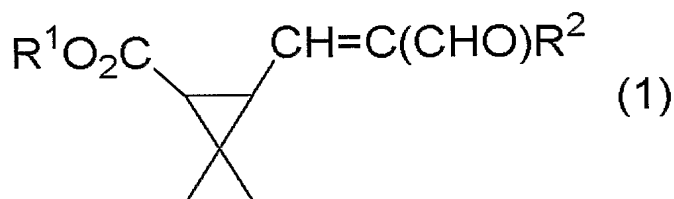
このような状況のもと、本発明者は、(1-アルケニル)シクロプロパン化合物の工業的な製造方法について鋭意検討したところ、大量の廃棄物を生じることなく、コスト面でも有利に製造できる方法を見だし、本発明に至った。

【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち本発明は、式(1)

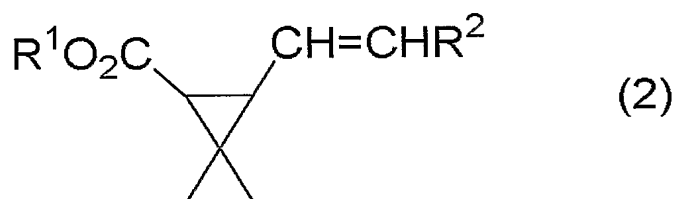
【化1】



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ同一または相異なって、水素原子、置換されていてよいアルキル基、置換されていてよいアルケニル基、置換されていてよいアルキニル基、置換されていてよいアリール基または置換されていてよいアラルキル基を表す。)

で示される(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物にパラジウム触媒を接触させることによる式(2)

【化2】



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ上記と同一の意味を表す。)

で示される(1-アルケニル)シクロプロパン化合物の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、ピレスロイド系家庭用防疫薬、殺虫剤等の合成中間体として、極めて重要な化合物である（1-アルケニル）シクロプロパン化合物を工業的に有利に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

まず、式（1）で示される（2-ホルミル-1-アルケニル）シクロプロパン化合物（以下、（2-ホルミル-1-アルケニル）シクロプロパン化合物（1）と略記する。）について説明する。

【0008】

（2-ホルミル-1-アルケニル）シクロプロパン化合物（1）の式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ同一または相異なって、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアララルキル基を表す。

【0009】

置換されていてもよいアルキル基のうち、無置換のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、メンチル基等の炭素数1～10の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルキル基が挙げられる。また、これらのアルキル基は、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基；例えばフェノキシ基等のアリールオキシ基；例えばベンジルオキシ基等のアララルキルオキシ基；などの置換基で置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアルキル基としては、例えばクロロメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、エトキシエチル基、フェノキシメチル基、ベンジルオキシメチル基等が挙げられる。

【0010】

置換されていてもよいアルケニル基のうち、無置換のアルケニル基としては、例えばビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-2-プロペニル基、2-シクロヘキセニル基等の炭素数1～10の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルケニル基が挙げられる。また、これらのアルケニル基は、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基；例えばフェノキシ基等のアリールオキシ基；例えばベンジルオキシ基等のアララルキルオキシ基；例えばフェニル基等のアリール基；などの置換基で置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアルケニル基としては、例えば2-クロロビニル基、3-フルオロ-1-プロペニル基、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基、2-フェニルビニル基、3-クロロ-2-プロペニル基、3-フルオロ-2-プロペニル基、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基、4-メトキシ-2-ブテニル基、4-フェノキシ-2-ブテニル基、4-ベンジルオキシ-2-ブテニル基、3-フェニル-2-プロペニル基等が挙げられる。

【0011】

置換されていてもよいアルキニル基のうち、無置換のアルキニル基としては、例えばエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、2-ペンチニル基、4-メチル-2-ペンチニル基等の炭素数1～10の直鎖状、分枝鎖状のアルキニル基が挙げられる。また、これらのアルキニル基は、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基；例えばフェノキシ基等のアリールオキシ基；例えばベンジルオキシ基等のアララルキルオキシ基；例えばフェニル基等のアリール基；などの置換基で置換されていてもよく、かかる置換基で

置換されたアルキニル基としては、例えば3-クロロ-1-プロピニル基、1-フルオロ-2-プロピニル基、2-フェニルエチニル基、4-メトキシ-2-ブチニル基、4-フェノキシ-2-ブチニル基、4-ベンジルオキシ-2-ブチニル基等が挙げられる。

【0012】

置換されていてもよいアリール基のうち、無置換のアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等の炭素数6~10のアリール基が挙げられる。また、これらのアリール基は、例えば上記置換されていてもよいアルキル基、上記アルコキシ基、上記アリールオキシ基、上記アラルキルオキシ基等の置換基で置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアリール基としては、例えば2-クロロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基等が挙げられる。

【0013】

置換されていてもよいアラルキル基とは、上記置換されていてもよいアルキル基が上記置換されていてもよいアリール基で置換されたものを表わし、例えばベンジル基、フェニルエチル基、クロロベンジル基、メチルベンジル基、メトキシベンジル基、フェノキシベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル基等が挙げられる。

【0014】

かかる(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(1)としては、例えば2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸n-プロピル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸イソプロピル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸n-ブチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸イソブチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸tert-ブチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2-ブプロペニル)、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2-ブプロピニル)、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸フェニル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(1-ナフチル)、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸ベンジル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(3-フェノキシベンジル)、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル)、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル)、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジル)、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル)、

【0015】

2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-ブテニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-ブテニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-ブテニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、

【0016】

2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル)

シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、

【0017】

2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1, 3-ヘキサジエニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1, 3-ヘキサジエニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1, 3-ヘキサジエニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、

【0018】

2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-ブテン-3-イニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-ブテン-3-イニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-ブテン-3-イニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、

【0019】

2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-2-フェニルエテニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-2-フェニルエテニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-2-フェニルエテニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、

【0020】

2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3-フェニル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3-フェニル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3-フェニル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチル等が挙げられる。

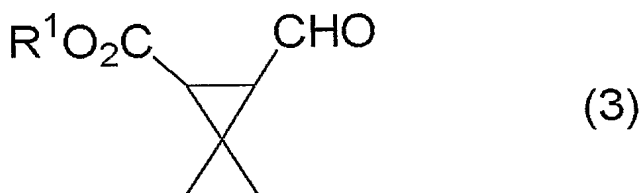
【0021】

かかる(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(1)は、そのシクロプロパン環上に2つの不斉炭素原子および二重結合を有しており、8種類の立体異性体が存在するが、本発明には、単独の異性体として用いてもよいし、任意の割合での混合物として用いてもよい。

【0022】

かかる(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(1)の製造法としては特に限定されるものではなく、例えば、二酸化セレンを用いて菊酸エステルを酸化する方法(例えば、J. Chem. Soc. (C), 1076 (1970) 参照。)等の公知の方法を用いてもよいが、毒性の高い二酸化セレンの使用が回避できる点において、式(3)

【化3】



(式中、 R^1 は上記と同一の意味を表す。)

で示されるホルミルシクロプロパン化合物(以下、ホルミルシクロプロパン化合物(3)と略記する。)と式(4)

【化4】



(式中、 R^2 は上記と同一の意味を表す。)

で示されるアルデヒド化合物（以下、アルデヒド化合物（4）と略記する。）との反応による方法が好ましい。

【0023】

ホルミルシクロプロパン化合物（3）とアルデヒド化合物（4）との反応は、通常、両者をアミン化合物の存在下で反応させることにより実施される。

【0024】

ホルミルシクロプロパン化合物（3）としては、例えば2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸エチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸n-プロピル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸イソプロピル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸n-ブチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸イソブチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸tert-ブチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸（2-プロペニル）、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸（2-プロピニル）、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸フェニル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸（1-ナフチル）、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸（2-ナフチル）、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸ベンジル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸（3-フェノキシベンジル）、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸（2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル）、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸（2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル）、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸（2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジル）、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸（2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル）等が挙げられる。

【0025】

かかるホルミルシクロプロパン化合物（3）は、そのシクロプロパン環上に2つの不斉炭素原子を有しており4種類の異性体が存在するが、本発明には、単独の異性体として用いてもよいし、任意の割合での混合物として用いてもよい。

【0026】

アルデヒド化合物（4）としては、例えばアセトアルデヒド、プロパナール、ブタナール、ヘキサナール、シクロヘキシルアセトアルデヒド、3-メチルブタナール、3, 3-ジメチルブタナール、3, 3, 3-トリフルオロプロパナール、3-メトキシプロパナール、フェニルアセトアルデヒド、3-フェニルプロパナール、トランス-3-ヘキセナール、トランス-4-フェニル-3-ブテナール、3-ブチナール、3-ペンチナール、4-ペンチナール、5-クロロ-3-ペンチナール、4-フェニル-3-ブチナール等が挙げられる。

【0027】

アルデヒド化合物（4）の使用量は、ホルミルシクロプロパン化合物（3）に対して、通常0.7モル倍以上、好ましくは1.0モル倍以上であり、上限は特にないが、あまり多すぎると経済性、生産性の点で不利になるため、実用的にはホルミルシクロプロパン化合物（3）に対して、5モル倍以下、好ましくは2モル倍以下程度である。

【0028】

アミン化合物を用いる場合は、例えばピロリジン、ピペリジン、モルホリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン等の2級アミン；例えばn-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、アニリン等の1級アミン；が挙げられ、なかでもピロリジンおよびピペリジンが好ましい。かかるアミン化合物は、後述する酸と塩を形成していてもよい。アミン化合物の使用量は、ホルミルシクロプロパン化合物（3）に対して、通常0.05モル倍以上、好ましくは0.1モル倍以上であり、その上限は特にないが、あまり多すぎると経済的に不利に

なりやすいので、実用的には0.5モル倍以下、好ましくは0.3モル倍以下程度である。

【0029】

本反応において、反応性を向上させるために、酸を添加して実施することもできる。この場合に添加する酸は、通常、ブレンステッド酸であり、例えばりん酸、炭酸等の無機酸；例えば酢酸、プロパン酸、ヘキサン酸等の飽和脂肪族カルボン酸；例えば安息香酸、サリチル酸等の芳香族カルボン酸；例えばマレイン酸、フマル酸等の不飽和脂肪族カルボン酸；例えばマンデル酸、酒石酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸；例えば3,3-ジメチルシクロプロパン-1,2-ジカルボン酸、3-(メトキシカルボニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸等のホルミルシクロプロパン化合物(3)が酸化された構造を有するシクロプロパンカルボン酸；などが挙げられる。好ましくは、飽和脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、シクロプロパンカルボン酸等のカルボン酸である。かかる酸の使用量は、通常、アミン化合物に対して0.01~2モル倍であり、好ましくは、0.05~1モル倍程度である。

【0030】

ホルミルシクロプロパン化合物(3)とアルデヒド化合物(4)との反応は、無溶媒で実施することもできるが、通常は溶媒の存在下で実施する。かかる反応に用いる溶媒としては、例えば水；例えばトルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒；例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒；例えば酢酸エチル、炭酸ジメチル等のエステル溶媒；例えばジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化脂肪族炭化水素溶媒；例えばアセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル溶媒；例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール溶媒；などが挙げられる。また、それらの溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上の溶媒を混合して用いてもよい。かかる溶媒の使用量は特に制限されないが、ホルミルシクロプロパン化合物(3)に対して、通常0.5~10重量倍、好ましくは1~5重量倍程度である。

【0031】

反応温度は、通常0~120℃の範囲であり、好ましくは30~70℃程度の範囲である。

【0032】

本反応における混合順序は特に限定されないが、ホルミルシクロプロパン化合物(3)とアミン化合物を必要により溶媒に溶解させた混合液中に、アルデヒド化合物(4)を加えていくことが好ましい。その場合、アルデヒド化合物(4)は、そのまま用いてもよいし、上記反応溶媒に希釈して用いてもよい。アルデヒド化合物(4)は通常1時間以上、好ましくは3時間以上かけて加えられ、その上限は特に制限されず、生産性等により適宜選択すればよい。酸を添加する場合には、アルデヒド化合物(4)を加える前の混合液中に添加しておくことが好ましい。

【0033】

反応終了後、例えばトルエン、シクロヘキサン、モノクロロベンゼン等の水と混和しない溶媒を用いた場合は、反応により生成した水を分液により取り除くことにより；例えばアセトニトリル、メタノール等の水と混和する溶媒を用いた場合は、濃縮により水と混合する溶媒を取り除いた後、例えばトルエン、キシレン等の水と混和しない溶媒を用いて抽出操作を行うことにより；無溶媒で反応を実施した場合は、例えばトルエン、キシレン等の水と混和しない溶媒を用いて抽出操作を行うことにより；目的とする(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(1)を含む有機層を得ることができる。得られた(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(1)を含む有機層を、必要に応じて、例えば水、炭酸ナトリウム水溶液等で洗浄した後、溶液のまま後述する脱カルボニル化反応に供してもよいし、濃縮処理することにより(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(1)を取り出した後、脱カルボニル化反応に供してもよい。

取り出した(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(1)は、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィー等の通常の精製手段によりさらに精製してから脱カルボニル化反応に供することもできる。

【0034】

本(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(1)の製造において、光学活性なホルミルシクロプロパン化合物(3)を用いれば、通常、光学活性な(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(1)が得られる。

【0035】

次に、(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(1)にパラジウム触媒を接触させることにより、式(2)で示される(1-アルケニル)シクロプロパン化合物(以下、(1-アルケニル)シクロプロパン化合物(2)と略記する。)を得る脱カルボニル化反応について説明する。

【0036】

パラジウム触媒としては、例えば金属パラジウム；例えばテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、トリス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム(0)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)等の0価のパラジウム錯体；例えばビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド、ビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)ジクロリド、ビス(アセトニトリル)パラジウム(II)ジクロリド、ジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム(II)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリド、パラジウム(II)アセチルアセトナート等の2価のパラジウム錯体；例えば酢酸パラジウム(II)、トリフルオロ酢酸パラジウム(II)、塩化パラジウム(II)、硝酸パラジウム(II)、ヨウ化パラジウム(II)等の二価のパラジウム塩；例えばパラジウム/カーボン、パラジウム/シリカアルミナ、パラジウム/シリカ、パラジウム/アルミナ、酢酸パラジウム(II)/シリカ等の固体担持パラジウム；などが挙げられる。

【0037】

パラジウム触媒(固体担持パラジウムについては、パラジウム原子として)の使用量は、(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(1)に対して通常0.01モル%以上であり好ましくは0.2モル%以上程度である。上限は特にないがあまり多すぎると経済的に不利になりやすいので、実用的には10モル%以下であり、好ましくは5モル%以下程度である。

【0038】

(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(1)の脱カルボニル化反応は、無溶媒あるいは溶媒中で実施される。溶媒を用いる場合は例えばベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、シメン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒；例えばヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ヘキサデカン等の脂肪族炭化水素溶媒；例えばヘキセン、ヘプテン、オクテン、デセン、ヘキサデセン、シクロヘキセン、シクロドデセン等の不飽和脂肪族炭化水素溶媒；例えば酢酸エチル、オクタン酸エチル等のエステル溶媒；例えばジクロロエタン、四塩化炭素、塩化オクチル等のハロゲン化脂肪族炭化水素溶媒；例えばアセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル溶媒；例えばtert-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジヘキシルエーテル等のエーテル溶媒；例えばメチルイソブチルケトン、5-ノナノン等のケトン溶媒；などの単独もしくは混合溶媒が挙げられる。その使用量としては特に制限はないが、(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(1)に対して通常0.5~100重量倍、好ましくは1~10重量倍程度である。

【0039】

反応温度は、通常70~250℃であり、好ましくは100~180℃程度である。反応時間は、反応温度によって異なるが、通常3~30時間程度である。

【0040】

本反応は、通常、常圧条件下で行うが、用いる溶媒の沸点以上の反応温度で行う場合には、加圧条件下で実施してもよい。

【0041】

脱カルボニル化反応後、生成物を蒸留するか、あるいは固体担持触媒の場合には濾過操作を行い、パラジウム触媒を除去することにより、(1-アルケニル)シクロプロパン化合物(2)あるいはその溶液を得ることができる。得られた(1-アルケニル)シクロプロパン化合物(2)あるいはその溶液は、濃縮、蒸留、カラムクロマトグラフィー等の通常の精製手段によりさらに精製してもよい。

【0042】

かくして得られる(1-アルケニル)シクロプロパン化合物(2)としては、例えば2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸n-プロピル、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸イソプロピル、2, 2-ジメチル-3-(プロペニル)シクロプロパンカルボン酸n-ブチル、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸イソブチル、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸tert-ブチル、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2-プロペニル)、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2-プロピニル)、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸フェニル、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(1-ナフチル)、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2-ナフチル)、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸ベンジル、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(3-フェノキシベンジル)、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル)、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオ-4-メチルベンジル)、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオ-4-メトキシベンジル)、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオ-4-メトキシメチルベンジル)、

【0043】

2, 2-ジメチル-3-(1-ブテニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(1-ブテニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(1-ブテニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、

【0044】

2, 2-ジメチル-3-(3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、

【0045】

2, 2-ジメチル-3-(1, 3-ヘキサジエニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(1, 3-ヘキサジエニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(1, 3-ヘキサジエニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、

【0046】

2, 2-ジメチル-3-(1-ブテン-3-イニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(1-ブテン-3-イニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(1-ブテン-3-イニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、

【0047】

2, 2-ジメチル-3-(2-フェニルエテニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-

ジメチル-3-(2-フェニルエテニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-フェニルエテニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、

【0048】

2, 2-ジメチル-3-(3-フェニル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸、
2, 2-ジメチル-3-(3-フェニル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、
2, 2-ジメチル-3-(3-フェニル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチル等が挙げられる。

【0049】

本脱カルボニル化反応において、(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(1)を用いれば、通常、光学活性な(1-アルケニル)シクロプロパン化合物(2)が得られる。

【実施例】

【0050】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。なお、分析はガスクロマトグラフィーによりおこなった(内部標準法)。

【0051】

実施例 1

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチル 0.50 g を p-シメン 2.4 g に溶解し、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 0.033 g を加え、180℃に昇温し、同温度で 9.5 時間攪拌したところ、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル 0.24 g を含む溶液が得られた。収率 56%、Z 体率 96%であった。

【0052】

実施例 2

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチル 0.20 g をヘキサデカン 2.0 g に溶解し、トリストリシクロヘキシルホスフィンパラジウム(0) 0.007 g を加え、180℃に昇温し、同温度で 11 時間攪拌したところ、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル 0.10 g を含む溶液が得られた。収率 58%、Z 体率 94%であった。

【0053】

実施例 3

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチル 0.20 g をヘキサデセン 2.0 g に溶解し、酢酸パラジウム(II) 0.021 g を加え、180℃に昇温し、同温度で 11 時間攪拌したところ、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル 0.14 g を含む溶液が得られた。収率 82%、Z 体率 86%であった。

【0054】

実施例 4

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチル 0.21 g をヘキサデセン 2.0 g に溶解し、16.6 重量%酢酸パラジウム(II)/シリカ 0.066 g を加え、180℃に昇温し、同温度で 1.5 時間攪拌したところ、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル 0.16 g を含む溶液が得られた。収率 89%、Z 体率 92%であった。

【0055】

実施例 5

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチル 0.21 g をヘキサデセン 2.0 g に溶解し、5 重量%パラジウム/アルミナ 0.10 g を加え、160℃に昇温し、同温度で 6.5 時間攪拌したところ、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル 0.16 g を含む溶液が得られた。収率 89%、Z 体率 95%であった。

【0056】

実施例 6

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチル 0.21 g をヘキサデセン 2.0 g に溶解し、5 重量%パラジウム/アルミナ 0.057 g を加え、160℃に昇温し、同温度で11時間攪拌したところ、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル 0.15 g を含む溶液が得られた。収率 83%、Z 体率 99%であった。

【0057】

実施例 7

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチル 0.21 g をヘキサデカン 2.0 g に溶解し、5 重量%パラジウム/カーボン (50 重量%含水晶) 0.11 g を加え、180℃まで昇温し、同温度で7.5時間攪拌したところ、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル 0.14 g を含む溶液が得られた。収率 78%、Z 体率 99%であった。

【0058】

実験例 1

2, 2-ジメチル-3-ホルミル-シクロプロパンカルボン酸メチル 20.0 g (含量: 98.0 重量%) にトルエン 20 g、ピロリジン 0.89 g を加えた後、プロパナール 8.0 g とトルエン 24 g の混合溶液を内温 60℃で6時間かけて滴下した。同温度で1時間保温後、生成した水を取り除き、有機層を水 20 g で2回洗浄、分液し、次いで20 重量%炭酸ナトリウム水溶液 20 g で1回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下で濃縮処理し、油状物 25.1 g (含量: 91.5 重量%) を得た。収率は 93%であった。更に減圧蒸留により精製すると純度 99%の (1R, 3R)-2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-メチル-3-オキソ-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチル が得られる。(沸点 133℃/10 mmHg)

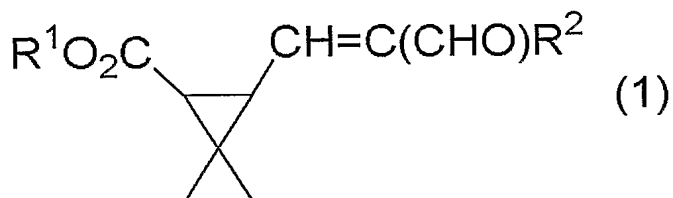
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 (1-アルケニル) シクロプロパン化合物の工業的な製造方法を提
供すること。

【解決手段】 式(1)

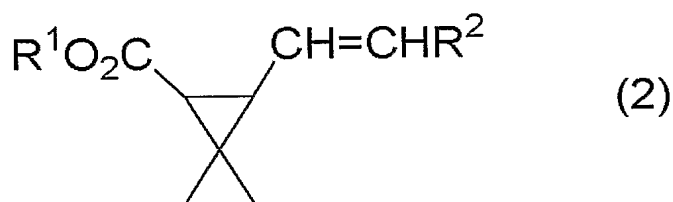
【化1】



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ同一または相異なって、水素原子、置換されていて
もよいアルキル基、置換されていてよいアルケニル基、置換されていてよいアルキニ
ル基、置換されていてよいアリール基または置換されていてよいアラルキル基を表す
。)

で示される (2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物にパラジウム触媒を
接触させることによる式(2)

【化2】



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ上記と同一の意味を表す。)
で示される (1-アルケニル) シクロプロパン化合物の製造方法。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 0 8 2 1 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
氏 名 住友化学工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号
氏 名 住友化学株式会社